

Т. Н. Севастьянова¹, Е. О. Калинин¹, Н. Н. Сапрыкина², Е. А. Холкина¹

АНАЛИЗ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАЙДЕННЫХ НА МЕСТЕ УСТЬ-РУДИЦКОЙ ФАБРИКИ М. В. ЛОМОНОСОВА, НЕРАЗРУШАЮЩИМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,

Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

² Институт высокомолекулярных соединений РАН, Российская Федерация, 199004, Санкт-Петербург, Большой пр. В. О., 31

Неразрушающие методы инструментального анализа становятся актуальными в настоящее время для исследования исторических объектов и предметов музейного хранения. Методами электронной микроскопии (SEM, EDS) и рентгенофлуоресцентной спектроскопии (XRF) проведён анализ огнеупорных материалов — остатков тиглей и стекла, обнаруженных на месте фабрики М. В. Ломоносова по производству цветного стекла в урочище Усть-Рудица (Ломоносовский район, Ленинградская обл.). Показаны морфологические и химические особенности материалов. Подтверждена достоверность использования гжельской глины при производстве тиглей на ломоносовском производстве. Обнаружено присутствие меди, марганца, железа, свинца, как красящих элементов, в стеклообразующих материалах. Библиогр. 22 назв. Ил. 5. Табл. 7.

Ключевые слова: огнеупорные материалы, стёкла, ломоносовское производство, электронная микроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, химический состав огнеупорных материалов, исторические объекты.

Для цитирования: Севастьянова Т. Н., Калинин Е. О., Сапрыкина Н. Н., Холкина Е. А. Анализ огнеупорных материалов, найденных на месте Усть-Рудицкой фабрики М. В. Ломоносова, неразрушающими методами анализа // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2017. Т. 4 (62). Вып. 3. С. 326–336. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2017.307>

T. N. Sevastianova¹, E. O. Kalinin¹, N. N. Saprykina², E. A. Kholkina¹

THE ANALYSIS OF REFRACTORY MATERIALS FROM UST-RUDITSKY LOMONOSOV FACTORY BY THE NON-DESTRUCTIVE METHODS

¹ St. Petersburg State University,

7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

² Institute of Macromolecular Compounds of Russian Academy of Sciences,
31, Bolshoy pr. V. O., St. Petersburg, 199004, Russian Federation

Non-destructive methods of instrumental analysis are relevant in the present time for the study of historical objects and objects from the Museum storage. Methods of electron microscopy (SEM, EDS) and X-ray fluorescent spectroscopy (XRF) analysis of refractory materials—glass, crucibles and residues finding in locations Lomonosov factory in Ust-Ruditsa. Morphological and chemical properties of materials are discussed. The authenticity of the use of Gzhel clay in the manufacture of crucibles to Lomonosov production is confirmed. The presence of copper, manganese, iron, lead like painting elements in glass parts of materials. Refs 22. Figs 5. Tables 7.

Keywords: refractory materials, glasses, Lomonosov production, electron microscopy, X-ray fluorescent spectroscopy, chemical composition of refractories, historical objects.

For citation: Sevastianova T. N., Kalinin E. O., Saprykina N. N., Kholkina E. A. The analysis of refractory materials from Ust-Ruditsky Lomonosov factory by the non-destructive methods. *Vestnik SPbSU. Physics and Chemistry*. 2017. Vol. 4 (62), iss. 3. P. 326–336. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2017.307>

Введение. Усть-Рудицкая фабрика М. В. Ломоносова по производству цветного стекла и смальт стала ярким явлением в истории стекловарения [1–4]. На выделенных по указу императрицы Елизаветы Петровны в 1753 г. землях Ломоносов создал в кратчайшие сроки фабрику и наладил к 1755 г. производство стекла и смальт. Тысячи опытов были поставлены учёным для выработки точных рецептов смальт широкой цветовой палитры. Но в 1767–68 гг. — вскоре после смерти Ломоносова — фабрика прекратила своё существование. Лабораторные журналы Ломоносова и технологические прописи были утрачены. Сохранились лишь отдельные записи, расшифрованные и опубликованные Б. Н. Меншуткиным [5, 6].

В литературе 1930-х и 1960-х гг. [7–10] имеются результаты анализа цветного стекла, смальт, тиглей и других огнеупорных материалов и предметов, собранных в экспедициях В. В. Данилевского [7], в довоенных исследованиях Н. И. Сидорова. Это результаты, полученные классическими химическими методами анализа. Современная инструментальная техника ИК-спектроскопии, спектроколориметрии, рентгенофлуоресцентного анализа, используемая в более поздних работах [11, 12], позволила установить специфику ИК-спектров корродированных смальт, проявляющуюся в увеличении степени кристалличности оксида кремния в стекле. Результаты исследований П. А. Тихонова и М. В. Калининой [12] показали, что при изготовлении огнеупорных тиглей на Усть-Рудицкой фабрике использовались глины гжельского или, возможно, олонечского происхождения и кристаллический кварц.

В настоящем исследовании были поставлены задачи получения данных по составу стёкол и огнеупорных материалов неразрушающими методами анализа, сопоставления результатов, полученных разными методами, и оценки возможности использования этих методов для исследования объектов культурного наследия и музейного хранения.

В качестве инструментальных методов в настоящей работе были выбраны методы электронной микроскопии (SEM, EDS) [13] и рентгенофлуоресцентной спектроскопии (XRF) [14, 15]. Успешное применение этих методов при анализе подобных материалов и объектов, требующих особо бережного отношения, приведено в работах [16–20].

Методическая часть. *Сканирующая электронная микроскопия (SEM).* Исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе SUPRA 55VP производства фирмы ZEISS (Германия). Для обеспечения электропроводящих свойств поверхности плёнок и исключения помех за счёт накопления поверхностного заряда при сканировании, а также для повышения контрастности плёнки предварительно напыляли золотом (Au) либо платиной (Pt) методом катодного распыления (15–20 нм) на установке Quorum 150 (фирма Quorum Technologies, Великобритания). Для исследования морфологии поверхности использовали режим вторичных электронов (SE2).

Энергодисперсионный микрорентгеноспектральный анализ (EDS). Элементный состав образцов и состав отдельных фаз определяли с помощью системы микроанализа INCA Energy с детектором X-Max 80 (производство фирмы Oxford Instruments, Великобритания) комплектуемой с микроскопом SUPRA 55VP. Для идентификации фаз в образце снимали спектры и с поверхности образца, и с отдельных точек на ней.

Рентгенофлуоресцентный анализ (XRF). Анализ поверхности образцов рентгенофлуоресцентным методом проводился на аппарате марки Shimadzu, серии EDX 800 HS.

Экспериментальная часть. Исследованные усть-рудицкие образцы представляли собою фрагменты огнеупорного материала с напылами стеклообразной массы на них. В ходе пробоподготовки они механически и с помощью органического растворителя

Описание образцов

Номер образца	Фото	Описание
1		Неопределённая форма; цвет светло-охристый; пористая структура; размеры: $60 \times 30 \times 30$ мм; наплыв стеклообразной массы (<i>ст</i>) непрозрачный, полихромный (с одной стороны)
2		Неопределённая форма; светло-серый цвет; пористая структура; размеры: $60 \times 30 \times 40$ мм; наплыв <i>ст</i> прозрачный, светло-зелёный (с одной стороны)
3		Неопределённая форма; светло-серый цвет; пористая структура; наплыв <i>ст</i> полихромный, тёмных оттенков (с двух сторон)
4		Неопределённая форма; светло-серый цвет; пористая структура; размеры: $110 \times 95 \times 60$ мм; наплыв <i>ст</i> светлых оттенков (с одной стороны), светло-зелёный (в виде нитеобразных прожилок)

очищались от поверхностных загрязнений. Описание анализированных образцов приведено в табл. 1. Отдельно проводились анализы огнеупора, именуемого далее глиной, и стекла, обозначенных в таблицах как *гл* и *ст*.

Обсуждение результатов. Начнём рассмотрение полученных экспериментальных данных с результатов метода электронной спектроскопии (SEM). На рис. 1 приведены снимки образца 2 — глины и стекломассы, сделанные при одинаковом увеличении (1 см на фото соответствует 1 мкм).

Сопоставление изображений показывает принципиально различный характер морфологии глиняной и стеклянной частей образца. Пористый характер глины с явно выделяющимися отдельными структурными единицами игольчатого вида и светлые ромбические включения свидетельствуют о полидисперсной поликристаллической структуре материала. Ровная поверхность стеклообразной массы с наличием некоторых сколов на поверхности стекла соответствует аморфной природе стекла. Подобные структурные различия наблюдаются и на остальных исследованных образцах.

Особенности химического состава образцов удобнее рассмотреть на поспектральных изображениях. Для примера на рис. 2 приведено поспектральное изображение снятых участков, а в табл. 2 дан химический состав соответствующих участков.

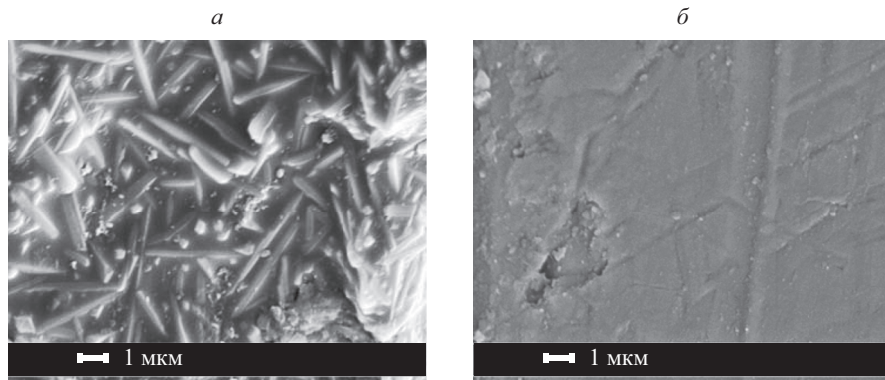


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение образца 2:
а — глиняная, керамическая часть образца, *б* — стеклянная часть образца

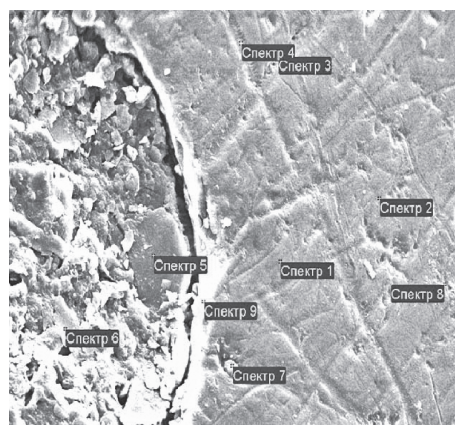


Рис. 2. Снимок поверхности образца 3:
 поинтервальные спектры, увеличение 5 000 раз

Таблица 2

Содержание элементов для образца 3, мас. %

Спектр	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Cu	Pb	Итог
1	30,65	40,96	0,20	0,24	1,38	13,13	2,56	2,06	0,00	4,91	0,82	3,10	100,00
2	29,60	41,80	0,17	0,23	1,40	12,97	2,69	1,98	0,00	4,95	0,68	3,52	100,00
3	26,51	44,18	0,27	0,29	1,49	13,14	1,90	1,91	0,00	6,32	0,39	3,33	100,00
4	29,39	41,72	0,23	0,23	1,36	14,18	2,57	2,22	0,00	4,42	0,57	3,12	100,00
5	20,63	31,72	0,26	0,53	4,66	15,64	4,01	0,44	1,16	20,33	0,00	0,00	100,00
6	27,70	39,33	1,33	0,80	7,12	10,14	3,01	0,39	0,00	8,70	0,00	0,54	100,00
7	20,62	45,56	0,13	0,23	1,60	16,94	2,26	2,63	0,00	5,91	0,33	3,80	100,00
8	29,33	39,66	0,30	0,26	1,43	13,67	3,29	2,18	0,00	6,14	0,56	3,06	100,00
9	37,03	22,39	0,13	0,40	1,68	26,91	6,03	1,93	0,94	0,00	0,00	1,82	100,00
Среднее	27,94	38,59	0,34	0,36	2,46	15,19	3,15	1,75	0,23	6,85	0,37	2,48	100,00
Станд. откл.	5,07	7,22	0,38	0,19	2,04	4,78	1,24	0,79	0,47	5,56	0,31	1,37	
Макс.	37,03	45,56	1,33	0,80	7,12	26,91	6,03	2,63	1,16	20,33	0,82	3,80	
Мин.	20,62	22,39	0,13	0,23	1,36	10,14	1,90	0,39	0,00	0,00	0,00	0,00	

В соответствии с местоположением (спектры 1–4, 7, 8 относятся к стеклянной части образца, спектры 5 и 9 — к поверхности разлома, спектр 6 — к глиняной части) наблюдаются и различия в содержании ряда элементов. Высокое содержание Si характерно для спектров, снятых со стеклянной поверхности образца. В спектрах 5, 6 и 9 меди (Cu) нет,

что и понятно, так как она использовалась как элемент, придающий окраску стеклу [1, 7, 8]. Аналогична и ситуация со стеклообразующим элементом свинцом (Pb), который отсутствует в спектре 5 и имеет низкое содержание в спектрах 6 и 9. Титан (Ti) зафиксирован только в спектрах 5 и 9, содержание железа (Fe) — максимально в спектре 5, в спектре 9 — нулевое содержание Fe. Спектр 6, относящийся к глиняной части, отличается от остальных — пониженным содержанием кремния (Si), повышенным содержанием алюминия (Al).

Анализ морфологии глины рассмотрим на примере образца 4: поспектральное изображение приведено на рис. 3, а соответствующие аналитические данные — в табл. 3.

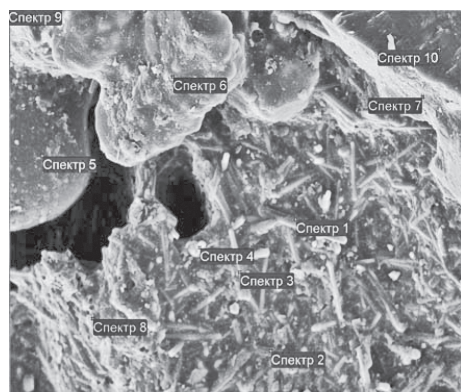


Рис. 3. Снимок поверхности образца 4: поинтервальные спектры, увеличение 5000 раз

Таблица 3

Содержание элементов в поинтервальных спектрах для образца 4, мас. %

Спектр	C	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Итог
1	6,60	45,60	0,10	30,38	14,10	0,62	0,00	0,98	1,62	100,00
2	12,66	46,58	0,22	21,60	14,34	0,82	0,18	0,78	2,83	100,00
3	11,31	38,63	0,00	30,89	15,70	0,78	0,38	0,84	1,48	100,00
4	10,14	49,37	0,66	13,39	13,43	2,15	1,31	2,70	6,83	100,00
5	3,12	14,86	0,15	4,14	70,14	3,53	0,83	2,12	1,10	100,00
6	20,17	30,25	5,38	16,67	23,76	0,54	0,31	0,62	2,30	100,00
7	9,46	40,45	2,81	15,38	25,46	1,65	0,84	0,83	3,12	100,00
8	13,35	36,40	0,74	13,31	20,90	3,60	1,87	2,21	7,61	100,00
9	7,77	46,11	2,69	14,99	20,80	2,96	0,84	1,35	2,48	100,00
10	38,89	38,16	0,21	3,16	15,36	1,91	0,63	0,41	1,27	100,00
Среднее	13,35	38,64	1,30	16,39	23,40	1,86	0,72	1,28	3,06	100,00
Станд. откл.	10,06	10,15	1,78	9,31	16,98	1,19	0,56	0,78	2,30	
Макс.	38,89	49,37	5,38	30,89	70,14	3,60	1,87	2,70	7,61	
Мин.	3,12	14,86	0,00	3,16	13,43	0,54	0,00	0,41	1,10	

Высокое содержание Fe зафиксировано в спектрах 4 и 8, эти участки соответствуют зародышам кубических фаз. Спектры 1 и 3, снятые в местах игольчатой структуры, характеризуются повышенным содержанием Al. При более высоком разрешении эти элементы структуры представлены на рис. 4.

Размеры игл в диаметре составляют 250–450 нм, их призматическая структура и высокое содержание алюминия позволяют соотносить их со структурой корунда, для которого характерна кристаллизация в почти неискажённую гексагональную упаковку с размерами $a = 4,75 \text{ \AA}$, $c = 12,982 \text{ \AA}$ и соотношением $a : c = 1 : 2,733$ [21, 22].

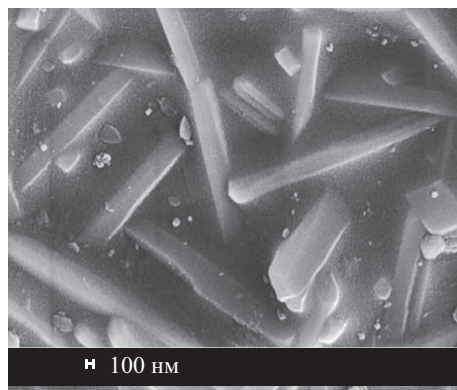


Рис. 4. Элементы игольчатой структуры в образце 2гг

Таблица 4

Содержание элементов в образцах (EDS), мас. % элемента

Образец	Si	Al	Fe	K	Na	Ca	Mg	Pb	Cu	C	O
1гг	18,14	8,11	2,48	1,23	0,30	0,51	0,46			20,80	47,98
2гг	22,08	6,40	3,17	1,92	—	—	0,38			13,77	47,95
3гг	13,85	6,40	8,26	1,76	0,29	0,57	0,69			22,05	46,12
4гг	23,31	9,85	2,53	1,21	—	0,44	0,42			10,91	51,33
Диапазон содержания элемента	14–23	6–10	2,5–8,3	1,2–1,9	0–0,3	0,4–0,6	0,4–0,7			11–22	46–51
1см	18,99	7,89	5,41	2,45	0,42	0,78	0,82			19,36	43,89
2см	14,76	1,90	3,81	4,68	0,39	2,08	0,38		2,69	24,80	44,25
3см	17,20	1,92	6,98	4,85	0,59	2,69	0,32	5,13		13,67	46,66
3см(1)*	12,26	2,64	8,56	4,92	0,87	2,37	0,36	8,53		22,15	36,85
4см	21,76	3,75	4,09	5,36	0,52	1,10	0,64			15,14	47,41
4см(2)*	23,72	3,89	4,75	6,03	0,45	1,21	0,83			11,18	47,95
Диапазон содержания элемента	12–24	2–8	3,8–8,6	2,5–6	0,4–0,9	0,8–2,7	0,3–0,8			11–25	37–48

* Для образцов 3см и 4см проводились съёмки с разных точек поверхности.

Результаты по количественному составу образцов на основании данных метода EDS приведены в табл. 4.

Обратимся прежде всего к характеристикам содержания основных компонентов — Si и Al. Содержание последнего в образцах глины явно выше, чем в стеклянной массе, что вполне соответствует природе этих образцов. Содержание щелочных и щёлочноземельных элементов в стеклообразной массе — образцы (см) — возрастает, что подтверждает калиево-кальциево-силикатную природу стёкол и согласуется с заключениями работ [7, 9, 12].

Следует отметить, что во всех образцах зафиксировано наличие углерода, содержание которого составляет от 10 до 25 мас. %. Известно, что небольшие количества углерода всегда проявляются в спектрах. Его источниками могут быть органические включения в образцах, сажа, пылевые наслоения, остатки карбонатов в недоваренном стекле. Дублирование съёмок на образцах 3см и 4см показывает хорошую сходимость

результатов по содержанию металлов и значительный разброс по содержанию Si — на образцах *3ст*, *3ст(1)*. Это обстоятельство может быть связано с тем, что в различных участках тигля сконцентрированы стёкла разной варки.

Перейдём к рассмотрению результатов рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 5).

Таблица 5

Содержание в образцах (XRF), мас. %

Оксид	1 _{гл}	2 _{гл}	3 _{гл}	4 _{гл}	Диапазон содержания оксида	3 _{ст}	4 _{ст}	5 _{ст}	Диапазон содержания оксида
SiO ₂	64,30	60,39	66,48	71,27	60–71	50,33	67,48	68,10	50–68
Al ₂ O ₃	22,89	32,47	28,01	26,51	23–32	7,23	18,95	17,57	7–19
K ₂ O	2,88	2,09	1,78	0,95	1–3	13,14	6,33	8,82	6–13
CaO	0,47	0,24	0,38	0,40	0,2–0,5	4,61	4,03	2,05	2–5
MgO	2,30	1,82	1,36	—	1,4–2,3	—	1,90	2,12	0–2
Fe ₂ O ₃	3,70	1,73	1,11	0,62	0,6–3,7	2,88	0,75	0,67	0,7–3
MnO	—	—	—	—	—	0,41	0,29	0,37	0,3–0,4
TiO ₂	0,42	0,51	0,48	0,25	0,3–0,5	—	0,21	0,21	0–0,2

Дублирование съёмок проведено на образце *4ст*. Расхождение результатов между двумя съёмками по диоксиду кремния — менее 0,6%, по оксиду алюминия — 2,5%, по оксиду калия — 1,5%, оксиду кальция — 2%, меньший разброс данных зафиксирован для оксидов с более низким содержанием. Различие в содержании диоксида кремния в образцах стекла *3ст* и *4ст* существенное и составляет около 20%. Но эти данные вполне симбатны с характеристиками, приведёнными в табл. 4 для указанных образцов. Расхождения результатов по образцам связаны с тем, что это стёкла различной варки и, соответственно, различного состава.

Для сопоставления результатов двух методов необходимо было пересчитать данные анализа электронной микроскопии на содержание оксидов. Именно таким образом охарактеризован состав стёкол и огнеупоров в работах [7, 8]. При этом пересчёте железо считали на форму оксида Fe₂O₃, углерод не принимали в рассмотрение, поскольку в данных XRF лёгкий элемент углерод не учитывается. На рис. 5 приведено сопоставление результатов определения оксидов кремния, алюминия и железа в образцах

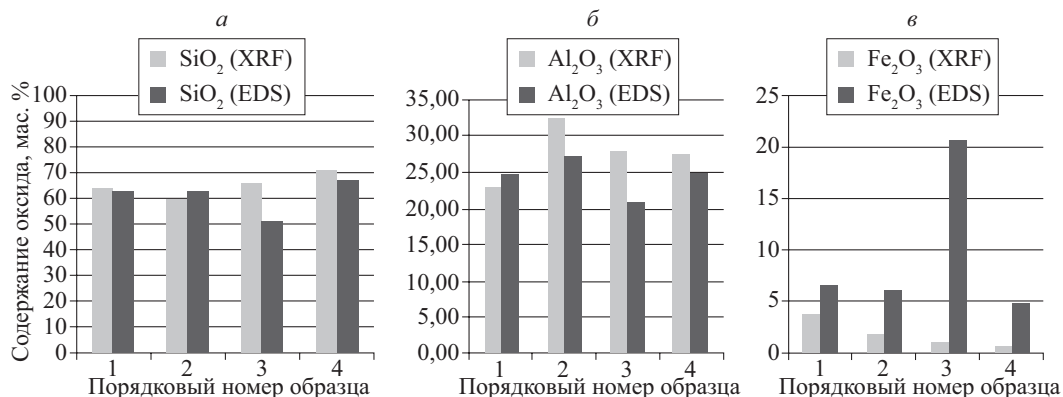


Рис. 5. Сопоставление содержания оксидов в образцах по методам XRF и EDS:

SiO₂ (а); Al₂O₃ (б); Fe₂O₃ (в)

огнеупорного материала (2л). По диоксиду кремния глины образцов 1, 2, 4 хорошо сходятся. В образце 3л определение методом EDS даёт существенно более низкое (на 15%) содержание SiO_2 . Но это глина с наиболее высоким содержанием углерода (см. табл. 4), т. е. пересчёты в этом случае могут давать некорректные результаты. Ещё одна особенность, на которую следует обратить внимание, — это завышенное содержание оксида железа, получаемое из метода EDS. Причём опять-таки для глины 3л оно особенно высоко, что ещё раз указывает на то, что в этом случае пересчёт без учёта углерода может приводить к ошибкам и что, возможно, этот образец огнеупорного материала содержит органику. Поэтому далее при сопоставлении наших результатов с литературными данными ограничимся для этого образца данными XRF.

Сопоставление полученных нами данных по составу Усть-Рудицких огнеупорных материалов с результатами В. В. Данилевского [7] и Н. И. Сидорова [8], а также с составом гжельской глины [1] приведено в табл. 6.

Таблица 6

Диапазоны содержания оксидов (в мас. % оксидов) в огнеупорных материалах по результатам различных исследований

Оксиды	XRF	EDS	1959 г. [7]	1929 г. [8]	Гжельская глина [1]	
SiO_2	60–71	63–67	61–78	70–80	68–79	59–69
Al_2O_3	22–32	25–27	15–31	14–25	11–17	19–26
Fe_2O_3	0,5–4	5–6	0,3–7	0–4	1–1,6	1,4–3,9
MgO	1–2	0,6–1,4	0,5–3,4	0,3–0,7	0,09–0,90	0,13–1,79
K_2O	1–3	2–3	—	0,2–2	0,95–3,61	1,02–4,00

Оно показывает разумную сходимость аналитических определений содержания базовых оксидов по данным обоих использованных методов. Эти результаты соответствуют полученным ранее данным о составах огнеупорных материалов, использованных Ломоносовым, и могут служить подтверждением использования гжельских глин при изготовлении указанных огнеупоров.

Перейдём к рассмотрению результатов анализа образцов стеклянной массы на поверхности тиглей. Анализу подвергались стеклянные наплывы на образцах 3ст и 4ст (табл. 7). Для случаев, когда анализы проводились дважды, в табл. 7 приведены результаты параллельных измерений.

Обращает на себя внимание возрастание в стекле по сравнению с глиной содержания оксида калия и уменьшение содержания оксида алюминия. Анализ образца 3ст проводился с поверхности образца, которая имеет наплыв в виде непрозрачного полихромного стекла. Стекольная масса, застывшая на образце глины, относится к группе щелочных свинцово-известково-кремнеземных стёкол, причём ведущую роль играет оксид кремния. Смесь из оксидов Cu , Fe(III) и Mn обеспечивает полихромность образца. Анализ образца 4ст проводился с двух точек поверхности образца, которая имеет наплыв светлой стекольной массы. Стекольная масса, застывшая на образце глины, относится к группе щелочных известково-кремнеземных стёкол, причём ведущую роль играет оксид Si , а в качестве щелочных оксидов зафиксирован оксид K . Оксид более лёгкого элемента натрия вообще хуже определяется методом XRF, что относится к инструментальным особенностям метода. Оксиды Ti и Fe(III) в небольших количествах дают жёлтый цвет, что объясняет светлый оттенок наплыва. Оксид магния (Mg) присутствует как стеклообразующий параллельно с оксидом Ca . Химический состав стёкол

Содержание оксидов в образцах 3ст и 4ст, мас. %

Оксид	Образец 3ст			Образец 4ст			
	XRF	EDS		XRF		EDS	
SiO ₂	50,33	54,71	40,72	67,48	68,10	67,59	67,32
K ₂ O	13,14	8,68	9,19	6,334	8,82	9,36	9,63
Al ₂ O ₃	7,23	5,38	7,73	18,95	17,57	10,27	9,73
PbO	7,43	9,10	15,80	—	—	—	—
CaO	4,61	5,59	5,14	4,03	2,05	2,23	2,24
Na ₂ O	2,67	1,18	1,82	—	—	1,02	1,80
Fe ₂ O ₃	2,88	14,80	18,95	0,75	0,675	8,47	8,99
CuO	0,26	—	—	—	< 0,02	—	—
MnO	0,41	—	—	0,29	0,37	—	—
MgO	—	0,55	0,65	1,90	2,12	1,08	1,28
TiO ₂	—	—	—	0,21	0,21	—	—

вполне согласуется с упомянутыми в работе [6] компонентами, использованными Ломоносовым при варке стёкол.

Заключение. Проведённый анализ огнеупорных материалов Усть-рудницкого происхождения методами EDS и XRF показал, что состав огнеупорных материалов тиглей, использованных в производстве, соответствует составу гжельской глины, а состав стекольной массы показывает наличие элементов, использованных в рецептурах Ломоносова при изготовлении смальт. Сопоставление результатов анализа методом EDS и XRF ставит ряд важных вопросов, требующих дальнейшего разрешения. Один из них связан с довольно значительным содержанием углерода, показанным по результатам EDS. Другие ограничения связаны со сложностями определения содержания лёгких элементов в рентгенофлуоресцентном анализе. Для выяснения роли указанных разногласий необходимо проведение сравнительных анализов на стандартных стёклах.

Благодарности. Авторы выражают признательность заместителю директора Ресурсного центра «Методы анализа состава вещества» Научного парка СПбГУ Е. В. Андрусенко за выполнение работ по рентгенофлуоресцентному анализу образцов.

Литература

1. Безбородов М. А. М. В. Ломоносов и его работа по химии и технологии силикатов. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1948. 283 с.
2. Осипов Д. В. Усадьба Ломоносова Усть-Рудица — фабрика цветного стекла. СПб.: Искусство, 2011. 170 с.
3. Сидоров Н. И. Усть-Рудницкая фабрика М. В. Ломоносова // Изв. АН СССР. Сер. общ. наук. 1937. № 1. С. 149–174.
4. Фигуровский Н. А. Труды М. В. Ломоносова по химии и физике // М. В. Ломоносов. Избранные труды по химии и физике. М., 1961. С. 361–442.
5. Менишуткин Б. Н. Жизнеописание Михаила Васильевича Ломоносова. М.; Л., 1947. 295 с.
6. Ломоносов М. В. Полное собрание сочинений: в 11 т. Т. 2. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1951. 733 с.
7. Данилевский В. В. Ломоносов и художественное стекло. М.; Л.: Наука, 1964. 442 с.
8. Безбородов М. А. М. В. Ломоносов — основоположник научного стеклоделия. М.: Гос. изд-во лит-ры по строительным материалам. 1948. 114 с.
9. Безбородов М. А., Ченакал В. Л. Химический состав цветных стёкол М. В. Ломоносова // Докл. АН СССР. 1953. Т. ХСІ, № 3. С. 609–611.
10. Безбородов М. А. Исследовательская работа Ломоносова по цветным стёклам // Природа. 1947. № 1. С. 74–84.

11. Данилевский В. В., Ляликов К. С. Спектрофотометрическое и колориметрическое исследование мозаичных стёкол и других цветных стёкол Ломоносова // Ломоносов. Сб. статей и материалов. Вып. 5. М.; Л., 1961, С. 141–150.
12. Тихонов П. А., Калинина М. В. Физико-химическое исследование цветных смальт и стекло-варенных тиглей из раскопок химической лаборатории и Усть-Рудицкой фабрики М. В. Ломоносова // Ломоносов. Сб. статей и материалов. Вып. 10. СПб., 2011. С. 407–416.
13. Власов А. И., Елсуков К. А., Косолапов И. А. Электронная микроскопия. М.: Изд-во МГТУ им. И. Э. Баумана, 2011. 168 с.
14. Лосев Н. Ф., Смагунова А. Н. Основы рентгено-спектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 209 с.
15. Дитц А. А., Хабас Т. А., Ревва И. Б. Определение элементного состава вещества методом рентгенофлуоресценции. Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2012. 19 с.
16. Афонин В. П., Комяк Н. И., Николаев В. П., Плотников Р. И. Рентгенофлуоресцентный анализ. Новосибирск: Наука, 1991. 173 с.
17. Ревенко А. Г. Развитие рентгенофлуоресцентного анализа в России в 1991–2010 годах // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66, № 11. С. 1174–1187.
18. Криштал М. М. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ. М.: Техносфера, 2009. 208 с.
19. Соколова А. А. Элементный анализ состава ферритовой керамики методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии: выпускная квалификационная работа. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2012. 78 с.
20. Feliu M. J., Edreira M. C., Martin J. Application of physical-chemical analytical techniques in the study of ancient ceramics // Anal. Chim. Acta. 2004. Vol. 502, N 2. P. 241–250.
21. Уэллс А. Структурная неорганическая химия: в 3 т. М.: Мир, 1987. Т. 1. 408 с. Т. 2. 696 с.
22. Корунд // Википедия. URL: <https://wiki.vcb.ru/wiki/Корунд> (дата обращения: 15.04.2017).

References

1. Bezborodov M. A. *M. V. Lomonosov i ego rabota po khimii i tekhnologii silikatov* [M. V. Lomonosov and his works on chemistry and technology of silicates]. Moscow, Leningrad, Academy of Sciences of USSR Publ., 1948. 283 p. (In Russian)
2. Osipov D. V. *Usad'ba Lomonosova Ust'-Ruditsa — fabrika tsvetnogo stekla* [Lomonosov's usad'ba Ust-Ruditsa — the factory of colored glass]. Saint Petersburg, Iskustvo Publ., 2011. 170 p. (In Russian)
3. Sidorov N. I. Ust'-Ruditskaia fabrika M. V. Lomonosova [Ust-Ruditsky factory M. V. Lomonosov]. *Izv. AN SSSR. Ser. Obshch. Nauk* [Bull. Academy of Sciences of USSR. Social studies series]. 1937, no 1, pp. 149–174. (In Russian)
4. Figurovsky N. A. *Trudy M.V.Lomonosova po khimii i fizike* [The works of M. V. Lomonosov in chemistry and physics]. *M. V. Lomonosov. Izbrannye trudy po khimii i fizike* [M. V. Lomonosov. Selected works on chemistry, and physics]. Moscow, 1961, pp. 361–442. (In Russian)
5. Menshutkin B. N. *Zhizneopisanie Mikhaila Vasil'evicha Lomonosova* [Biography of Mikhail Vasil'yevich Lomonosov]. Moscow, Leningrad, 1947. 295 p. (In Russian)
6. Lomonosov M. V. *Polnoe sobranie sochinenii v 11 t. T. 2* [Complete works in 11 volumes, vol. 2]. Moscow, Leningrad, Academy of Sciences of USSR Publ., 1951. 733 p. (In Russian)
7. Danilevsky V. V. *Lomonosov i khudozhestvennoe steklo* [Lomonosov and glass art]. Moscow, Leningrad, Nauka Publ., 1964. 442 p. (In Russian)
8. Bezborodov M. A. *M. V. Lomonosov — osnovopolozhnik nauchnogo steklodeliia* [M. V. Lomonosov — the founder of scientific glassmaking]. Moscow, State Publishing house of literature on construction materials, 1948. 114 p. (In Russian)
9. Bezborodov M. A., Chenakal V. L. Khimicheskii sostav tsvetnykh stekol M. V. Lomonosova [Chemical composition of colored glass M. V. Lomonosov]. *Dokl. AN SSSR*. [Proc. USSR Academy of Sciences], 1953, vol. XCI, no 3, pp. 609–611. (In Russian)
10. Bezborodov M. A. Issledovatel'skaia rabota Lomonosova po tsvetnym steklam [Lomonosov researches of colored glasses]. *Priroda* [Nature]. 1947, no 1, pp. 74–84. (In Russian)
11. Danilevsky V. V., Lyalikov K. S. Spektrofotometricheskoe i kolorimetricheskoe issledovanie mozaichnykh stekol i drugih tsvetnykh stekol Lomonosova [Spectrophotometric and colorimetric study of mosaic glass and other colored glass]. *Lomonosov. Sbornik statei i materialov* [Lomonosov. Collected papers], iss. 5, Moscow, Leningrad, 1961, pp. 141–150. (In Russian)
12. Tikhonov P. A., Kalinina M. V. Fiziko-khimicheskoe issledovanie tsvetnykh smalt' i steklovarennykh tigelei iz raskopok khimicheskoi laboratorii i Ust'-Ruditskoi fabрики M. V. Lomonosova [Physico-chemical study of the color smalts and glass-melting crucibles from the excavations of the chemical laboratory and

Ust-Ruditsky factory of M. V. Lomonosov]. *Lomonosov. Sbornik statei i materialov* [Lomonosov. Collected papers], iss. 10, Saint Petersburg, 2011, pp. 407–416. (In Russian)

13. Vlasov A. I., Elsukov K. A., Kosolapov I. A. *Elektronnaia mikroskopiia* [Electron microscopy]. Moscow, I. E. Bauman MGTU Publ., 2011. 168 p. (In Russian)

14. Losev N. F., Smagunova A. N. *Osnovy rentgeno-spektral'nogo fluorestsennogo analiza* [Fundamentals of X-ray spectral fluorescent analysis]. Moscow, Khimiia Publ., 1982. 209 p. (In Russian)

15. Dietz A. A., Khabas T. A., Revva I. B. *Opreделение elementnogo sostava veshchestva metodom rentgenofluorestsentsii* [Determination of elemental composition of a substance by the method of X-ray fluorescent]. Tomsk, Tomsk Polytechnical University Publ., 2012. 19 p. (In Russian)

16. Afonin V. P., Komiac N. I., Nikolaev V. P., Plotnikov R. I. *Rentgenofluorestsennyi analiz* [X-ray fluorescence analysis]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1991. 173 p. (In Russian)

17. Revenko A. G. Razvitie rentgenofluorestsennogo analiza v Rossii v 1991–2010 godakh [Development of X-ray fluorescence analysis in Russia in 1991–2010]. *Zhurn. analit. khimii* [Rus. J. Analyt. Chem.], 2011, vol. 66, no 11, pp. 1174–1187. (In Russian)

18. Krishtal M. M. *Skanirovushchaia elektronnaia mikroskopiia i rentgenospektral'nyi mikroanaliz* [Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2009. 208 p. (In Russian)

19. Sokolova A. A. *Elementnyi analiz sostava ferritovoi keramiki metodom rentgenofluorestsentnoi spektroskopii. Vypusknaiia kvalifikatsionnaia rabota* [Elements analysis of the composition ferrite ceramics by X-ray fluorescence spectroscopy. Final qualifying work]. Saint Petersburg, SPbSU Publ., 2012. 78 p. (In Russian)

20. Feliu M. J., Edreira M. C., Martin J. Application of physical-chemical analytical techniques in the study of ancient ceramics. *Anal. Chim. Acta*, 2004, vol. 502, no 2, pp. 241–250.

21. Wells A. *Strukturnaia neorganicheskaia khimiia: v 3 t.* [Structural inorganic chemistry, in 3 volumes]. Moscow, Mir Publ., 1987, vol. 1. 408 p, vol. 2. 696 p. (In Russian)

22. Corundum // Wikipedia. Available at: <https://wiki.vsb.ru/wiki/%D0%9A%D0%BE%D1%80%D1%83%D0%BD%D0%B4> (accessed: 15.04.2017). (In Russian)

Статья поступила в редакцию 19 апреля 2017 г.

Контактная информация

Севастьянова Татьяна Николаевна — доцент; e-mail: tns6@yandex.ru

Калинин Евгений Олегович — e-mail: e.kalinin@spbu.ru

Сапрыкина Наталья Николаевна — e-mail: nataly_saprykina@yandex.ru

Холкина Елена Александровна — студентка; e-mail: helen94014@rambler.ru

Sevastianova T. N. — Associate Professor; e-mail: tns6@yandex.ru

Kalinin E. O. — e-mail: e.kalinin@spbu.ru

Saprykina N. N. — e-mail: nataly_saprykina@yandex.ru

Kholkina E. A. — student; e-mail: helen94014@rambler.ru